

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

10712851

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 4226085 A2 19920814 <No. of Patents: 003>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 4226085	A2	19920814	JP 91103577	A	19910410	(BASIC)
JP 2921802	B2	19990719	JP 91103577	A	19910410	
<i>corr</i> US 5320723	A	19940614	US 100195	A	19930802	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 90115822 A1 19900507
JP 91103577 A 19910410
JP 90115822 A 19900507
US 100195 A 19930802
US 694389 B1 19910501

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 4226085 A2 19920814
METHOD FOR REMOVING SHORT CIRCUIT POINT OF PHOTOELECTRIC TRANSDUCER
(English)

Patent Assignee: CANON KK
Author (Inventor): KAWAKAMI SOICHIRO
Priority (No,Kind,Date): JP 90115822 A1 19900507
Applic (No,Kind,Date): JP 91103577 A 19910410
IPC: * H01L-031/04

CA Abstract No: ; 118(08)071870Z
Derwent WPI Acc No: ; C 92-320769
JAPIO Reference No: ; 160579E000049
Language of Document: Japanese

Patent (No,Kind,Date): JP 2921802 B2 19990719

Patent Assignee: CANON KK
Author (Inventor): KAWAKAMI SOICHIRO
Priority (No,Kind,Date): JP 91103577 A 19910410; JP 90115822 A 19900507
Applic (No,Kind,Date): JP 91103577 A 19910410
IPC: * H01L-031/04
Language of Document: Japanese

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Patent (No,Kind,Date): US 5320723 A 19940614
METHOD OF REMOVING SHORT-CIRCUIT PORTION IN PHOTOELECTRIC CONVERSION
DEVICE (English)

Patent Assignee: CANON KK (JP)
Author (Inventor): KAWAKAMI SOICHIRO (JP)
Priority (No,Kind,Date): US 100195 A 19930802; JP 90115822 A 19900507; US 694389 B1 19910501
Applic (No,Kind,Date): US 100195 A 19930802
National Class: * 204140000; 204130000; 204141500; 437003000;
437004000; 324537000; 324500000; 324501000; 324719000
IPC: * G01N-027/26
CA Abstract No: * 118(08)071870Z
Derwent WPI Acc No: * C 92-320769
JAPIO Reference No: * 160579E000049
Language of Document: English

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
US 5320723 P 19900507 US AA PRIORITY (PATENT)

US 5320723	P	JP 90115822 A	19900507
		19910501 US AA	PRIORITY
		US 694389 B1	19910501
US 5320723	P	19930802 US AE	APPLICATION DATA (PATENT)
		(APPL. DATA (PATENT))	
		US 100195 A	19930802
US 5320723	P	19940614 US A	PATENT
US 5320723	P	19941227 US CC	CERTIFICATE OF CORRECTION

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2921802号

(45) 発行日 平成11年(1999) 7月19日

(24) 登録日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

B

請求項の数17(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平3-103577

(22) 出願日 平成3年(1991) 4月10日

(65) 公開番号 特開平4-226085

(43) 公開日 平成4年(1992) 8月14日

審査請求日 平成8年(1996) 10月25日

(31) 優先権主張番号 特願平2-115822

(32) 優先日 平2(1990) 5月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山下 穰平

審査官 小原 博生

(56) 参考文献 特開 昭59-94473 (J P, A)

特開 昭63-171900 (J P, A)

特開 昭61-279179 (J P, A)

特開 昭60-46080 (J P, A)

特開 昭58-4984 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

H01L 31/04

(54) 【発明の名称】 光電変換装置の短絡箇所の除去方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下部電極と上部電極との間に光起電力を発生する為の半導体層を有する光電変換装置の短絡箇所の除去方法において、前記下部電極と対向電極との間に水素イオン及びヒドロニウムイオンから選ばれる1以上を含有する電解質の濃度が $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以上で 5.0 mol/l 以下で、且つ比導電率が 0.001 S/cm 以上で 10 S/cm 以下の電解液を介して、 2.0 V 以上 5.0 V 以下の電圧を印加することを特徴とする光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項2】 前記対向電極をアノードとして電圧を印加する請求項1に記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項3】 前記電解液が無機酸、有機酸、無機塩基、有機塩基及び金属塩であってその標準電極電位が0

2

以下且つその標準電極電位の絶対値が水素過電圧よりも大きな金属の塩で構成される群から選択される少なくとも1つの電解質を含有する請求項1又は2に記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項4】 前記比導電率が 0.005 S/cm 以上で 5.0 S/cm 以下である請求項1記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項5】 前記電解質の濃度が $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以上で 2.0 mol/l 以下である請求項1記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項6】 前記電圧の印加により、前記光電変換装置に流れる平均電流密度が 0.1 mA/cm^2 以上で 1 A/cm^2 以下である請求項1記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項7】 前記電圧の印加により、前記光電変換装

置に流れる平均電流密度が 1.0 mA/cm^2 以上 10.0 mA/cm^2 以下である請求項1記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項8】 下部電極と上部電極との間に光起電力を発生する為の半導体層とを有する光電変換装置の短絡箇所の除去方法において、フレキシブル基体上に設けられた前記光電変換装置と対向電極との間に水素イオン及びヒドロニウムイオンから選ばれる1以上のイオンを含有する電解質の濃度が $2 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ 以上で 5.0 mol/l 以下で、且つ比導電率が 0.001 S/cm 以上で 10 S/cm 以下の電解液を介して 2.0 V 以上 5.0 V 以下の電圧を印加し、前記フレキシブル基体上に設けられた前記光電変換装置を搬送することを特徴とする光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項9】 前記対向電極をアノードとして電圧を印加する請求項8に記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項10】 前記電解液が無機酸、有機酸、無機塩基、有機塩基及び金属塩であってその標準電極電位が0以下且つその標準電極電位の絶対値が水素過電圧よりも大きな金属の塩で構成される群から選択される少なくとも1つの電解質を含有する請求項8又は9に記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項11】 前記比導電率が 0.005 S/cm 以上で 5.0 S/cm 以下である請求項8記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項12】 前記電解質の濃度が $5.0 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ 以上で 2.0 mol/l 以下である請求項8記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項13】 前記電圧の印加により、前記光電変換装置に流れる平均電流密度が 0.1 mA/cm^2 以上で 1 A/cm^2 以下である請求項8記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項14】 前記電圧の印加により、前記光電変換装置に流れる平均電流密度が 1.0 mA/cm^2 以上 10.0 mA/cm^2 以下である請求項8記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項15】 第1の巻き取りローラーにロール状に収納された前記フレキシブル基体上に設けられた前記光電変換装置が、第2の巻き取りローラーにロール状に巻き取るように搬送される請求項8に記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項16】 前記電解液中に、前記光電変換装置を浸漬した状態で前記電圧を印加する請求項1又は8記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【請求項17】 前記電解液をしみ込ませた電解液保持部材に前記上部電極を接触させた状態で前記電圧を印加する請求項1又は8記載の光電変換装置の短絡箇所の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は表面層に透明導電性材料の層を有する光電変換装置の短絡部分を除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、二酸化炭素の増加による温室効果で地球の温暖化が生じることが予測され、二酸化炭素発生を伴わないクリーンなエネルギーの要求がますます高まっている。また、二酸化炭素を排出しない原子力発電も、なお諸種の問題を指摘する声があり、よりクリーンなエネルギーが望まれている。

【0003】将来期待されているクリーンなエネルギーのなかでも、特に太陽電池はそのクリーンさ、安全性及び取り扱いやすさから、大きな期待を寄せられている。各種の太陽電池の中で、アモルファスシリコン太陽電池は大面積体に製造でき、製造コストも低いことから、盛んに研究されている。しかし、大面積体に製造すれば、電気的に短絡した箇所が往々にして発生し、製品の歩留まり低下を引き起こしていた。

【0004】太陽電池等の光電変換装置の短絡箇所の除去方法として、特公昭62-53958号公報では、短絡箇所にレーザービーム等のエネルギービームを照射することによって除去する方法が提案されている。しかし、この方法はエネルギービームを照射する前に、短絡箇所を確定しなければならないことと、短絡箇所が多い場合には、その数に応じて前述した短絡箇所の除去処理を行なう為に多くの処理時間を要することなどの欠点を有している。

【0005】米国特許4451970号明細書及び特開昭59-94473号公報には、基板上に半導体層と導電性光透過材膜とが存在することによって形成されている光電池デバイスの短絡電流エリアで前記導電性光透過材膜に電解液から被膜を形成させ、前記基板に対して電解質を正に維持する様に電圧を印加して、短絡電流経路を除去する方法とシステムとが提案されている。該資料には更に、短絡電流経路が除去されたエリアに絶縁材料を堆積させることも記載されている。しかし、電解質にはカソードとアノードとがそれぞれ接しており、電解質全体に正の電荷を付与し得ない。

【0006】米国特許4,510,674号及び4,510,675号明細書に開示されている短絡電流経路の欠陥除去方法は次の内容のものである：

短絡部位を予め確定した後に、エッチング液で短絡部位の透明導電性酸化物を除去する（更に、透明導電性酸化物が除去された部位に、絶縁材を堆積させる）。短絡部位の予備確定は次の様に行なわれている：米国特許4,510,674号：

光電池の透明導電性酸化物膜と活性領域とに順方向又は逆方向のバイアス電圧を印加して何れの部位で電流が流れるかを検知する

50 米国特許4,510,675号：

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-226085

(43)Date of publication of application : 14.08.1992

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 03-103577

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.04.1991

(72)Inventor : KAWAKAMI SOICHIRO

(30)Priority

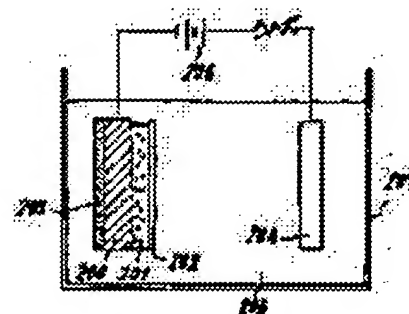
Priority number : 02115822 Priority date : 07.05.1990 Priority country : JP

(54) METHOD FOR REMOVING SHORT CIRCUIT POINT OF PHOTOELECTRIC TRANSDUCER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an efficient and economic method for removing short circuit points of a photoelectric transducer having a plurality of current short circuit points particularly in the case of their large area.

CONSTITUTION: A photoelectric transducer shown by Fig.4 (a) has a rear electrode 401, a phosphorus doped n-type a-Si layer 403, an a-Si.Ge layer 404, a boron-doped p-type a-Si layer 405, an undoped a-Si layer 407, and a Cr/Ag/Cr grid electrode 408 piled up on one face of a stainless steel substrate 400. This device is provided with an electric contact, and the surface of the substrate 400 is coated with an acetylcellulose film 203. In an electrolytic reduction apparatus, the photoelectric transducer is used as the cathode to electrify for 30sec with a counter electrode (Pt), electrolyte: HCl/specific conductivity 0.6s/cm, impressed voltage 3V, and current density 50mA/cm². Comparing Figs 5, 6 proves I-V characteristics before and after electrification to be stabilizing current density to a low voltage (dark current 0.00mA/cm², irradiation current -10.00mA/cm²) up to a vicinity of a voltage 1.3V.



は化学的に不活性な材料が挙げられ、例えば金、白金、チタン等が好適に使用される。また、電解液の種類に応じて他の電極材料も対向電極として使用し得る。

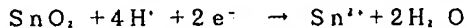
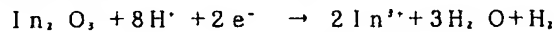
【0041】例えば、電解液が硫酸水溶液であれば対向電極材料として鉛-銀合金又は鉛-アンチモン-銀合金が好適に使用し得る。また、電解液が硫酸根イオン、強酸イオン又は強アルカリイオンの何れも含まない場合には、対向電極材料として黒鉛が好適に使用し得る。他方、電解液が酸又は塩素イオンの何れをも含まない場合には対向電極材料としてニッケルが好適に使用し得る。

【0042】以下、光電変換装置の短絡箇所の除去方法の実施態様例につき説明する。

【0043】短絡箇所を有する光電変換装置の模式的な構成を図1に示す。図1に図示する光電変換装置は下部電極を兼ねた導電性基体、光起電力を発生する半導体層101、透明導電性酸化物層（上部電極）102及び電流短絡部を有している。

【0044】前記電流短絡部103を除去するための電気化学反応処理を施すための電解還元装置の模式図を図2に示す。図2に図示する電解還元装置は、導電性基体200、半導体層201及び透明電極202を有する光電変換装置（被処理体）と該基体200を被覆する絶縁被覆層203、アノード204、電解液205、電源206及び電解層207を有している。

*



本発明の電解還元による短絡部に存在する透明導電性酸化物の除去は集電用のグリッド電極の形成工程の前に行なうのがより効果的である。

【0048】また、図2に図示する電解還元装置においては、被処理体である光電変換装置を電解液中に浸漬するタイプであったが、図3に示す装置のように光電変換装置全体を浸漬しないタイプであってもよい。

【0049】図3に示す電解還元装置は電解液をしみ込ませた電解液保持部材305に透明電極（上部電極）301と半導体層302と背面電極303とを有する光電変換装置300の上部電極301側を接触させ、電源306から光電変換装置300と対向電極304との間に短絡箇所の除去のための電圧を印加するものである。

【0050】電解液保持部材305としては、電解液と反応せず電解液を保持できる材料であればよく、例えばスポンジ等の多孔質体、ポリエステルファイバー、ナイロンファイバー、セルロースファイバー等の有機高分子材料、セラミックウィスカー、アスベスト等の無機材料等が使用し得る。

【0051】また、図3に示す電解還元装置のように、電解液を電解液保持部材305に供給するための電解液供給手段307を設けてもよい。また電解液を電解液保持手段305から排出するための排出手段308を設けてもよい。尚、前記電解液供給手段307及び排出手段

*【0045】図2に示す装置においては、カソードとなる光電変換装置の導電性基体200側から電流が流れ、光電変換装置の短絡箇所にて電気化学反応が効率よく起こらなくなるのを防ぐために導電性基体200表面に例えばアセチルセルロース、ゴム磁石、絶縁塗料等の絶縁性材料で絶縁被覆層202を形成した例を示している。短絡部を除去する方法としては、まず対向電極204と光電変換装置とを電解液205に浸漬し、対向電極204をアノードとし、光電変換装置の導電性基板200をカソードとして、両者の間に電圧を印加して前記短絡部にて優先的に電解反応を行なわせることからなる。電源206からアノード204とカソード200との間に電圧が印加され、電子が電源からカソード200へ流れ、短絡部で優先的に電流が流れることに起因する電解反応が該短絡部で生じて、電解液と接する短絡部の透明導電性材料が水素イオンにより還元される。その結果、金属イオンとして短絡部の透明導電性材料は電解液中に溶出する。即ち、短絡部の透明導電性材料が除去されることになる。

【0046】透明導電性材料として例えば三酸化インジウム-酸化第二錫を使用した場合に、カソード側では以下の反応が起きていると考えられる。

【0047】

には必要に応じてポンプ等の加圧及び減圧する手段を設けてもよい。

【0052】図3に示す装置を用いた場合には、背面電極303を覆う被覆層を設けることなく短絡部を効率よく除去することができると共に、電解液量が少なく温度制御が容易であり、電解液を流過して使用することによる電解液の汚れの問題が生じない。

【0053】本発明の光電変換装置の短絡箇所の除去方法を実施するためには電解液と接するアノードとしての対向電極とカソードとしての光電変換装置間にNernstの式で定義される電極電位を用いて計算される水素発生電位（電解液の電気分解により水素が発生し始める電位）以上の電圧を印加するのが望ましい。

【0054】電解液が水溶液である場合には25℃、1気圧の標準状態で水の理論分解電圧に相当する1.23V以上の電圧を印加するのが望ましい。しかしながら、あまり高い電圧を印加した場合には短絡部の除去以外の副反応が起きやすくなる。従って、本発明における両電極間に印加する電圧としては好ましくは1.23V以上10.0V以下とするのが望ましい。

【0055】また、前記理論分解電圧に電極の抵抗や液抵抗等による電力損失や過電圧を考慮すると共に高電圧時の電気化学反応の不均一性を考慮すると両電極間に印加する電圧は一層好ましくは2.0V以上5.0V以下

とする。電解液中での水素発生電位は電気分解に使用するアノード及びカソードの電極材料及び電解液の種類により異なるから、前述の印加電圧の範囲で適正な電圧を印加すればよい。

【0056】また、電圧の印加は電解還元処理中一定の電圧印加でもよく、印加する電圧を変化させて副反応を防いでもよい。不均一な電圧の印加としては例えばパルス状ノコギリ波状、カマボコ波状等の波形の電圧を印加し得る。

【0057】電解還元処理中に被処理体である光電変換装置に流れる電流密度は主反応である水素イオンによる電気化学的還元反応が起こる最低の電流密度から副反応が起きない電流密度の範囲とするのが望ましい。

【0058】光電変換装置に流れる平均電流密度の範囲は経験的には $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下とする。

【0059】電解還元反応処理を施す時間としては、シャント部や短絡部等の短絡箇所の透明電極材料が除去されるに充分な時間であればよい。また、短絡箇所の透明電極材料が除去された後にも電圧を印加して電流を流し続けると、好ましくない副反応を起す可能性があるため必要以上に処理時間を長くすることは好ましくない。経験的には、電解還元反応処理を施す時間を0.5秒以上300秒以下、好ましくは1秒以上120秒以下に設定する。

【0060】

【実施例】以下実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれ等の実施例のみに限定されるものではない。

【0061】実施例1図4(a)に示す構成で短絡箇所を有する光電変換装置12個に対して短絡箇所の除去処理を施し、グリッド電極408を形成させて、図4

(b)に示す光電変換装置を作成した。同じ条件で作成した同数の図4(a)に示す構成の光電変換装置に短絡箇所除去処理を施さないでグリッド電極を形成させ、図4(b)に示す光電変換装置を作成して、本発明の光電変換装置の短絡箇所除去方法の効果と比較した。

*

光電変換装置の特性

	処理前	処理後
V_{oc} (V)	1.2	1.6
I_{sc} (mA/cm^2)	9.8	9.7
FF	0.28	0.63
E_{11} (%)	3.3	9.8
R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.4×10^4	1.3×10^4
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	8.4×10^1	1.5×10^1

*【0062】図4(a)及び図4(b)に示す光電変換装置は金属基板(5cm×5cmステンレス基板)400、背面電極(銀)401、銀拡散防止層(酸化亜鉛)402、リンをドーブしたn型アモルファスシリコン層403、ノンドーブ(i型)アモルファスシリコン・ゲルマニウム層404、ホウ素をドーブしたp型アモルファスシリコン層405、ノンドーブのアモルファスシリコン層406、酸化第二錫透明導電性酸化物層407、Cr/Ag/Crのグリッド電極408を有している。

【0063】まず、図4(a)に示す光電変換装置に電気接点を取った後、金属基板400の表面をアセチルセルロース膜203で被覆した。

【0064】続いて図2に示す電解還元装置を用いて光電変換装置をカソードとして以下の条件で短絡箇所除去処理(電解還元処理)を行なった。

【0065】

対向電極	白金板(5cm×5cm)
電解液	
組成	2mol/l塩酸水溶液
温度	25℃
比導電率	0.6S/cm
印加電圧	3.0V(一定)
電流密度	50mA/cm ²
通電時間	30秒

電圧印加停止後に光電変換装置を水洗し、次にアルコール洗浄した後に100℃のドライエアで乾燥した。

【0066】光電変換装置のAM1.5、100mW/cm²の光照射条件での電流-電圧(I-V)特性測定結果として電解還元処理前(処理前の光電変換装置にグリッド電極を形成して測定)のデーターの代表値を図5に、電解還元処理後のデーターの代表値を図6に示した。また、開放端電圧 V_{oc} 、短絡電流 I_{sc} 、フィルファクターFF、光電変換効率、シャント抵抗 R_{sh} 、シリーズ抵抗 R_s の測定結果の平均値を表1に示した。

【0067】

【表1】

光電池に光を照射しながら透明導電性酸化物膜と活性領域とに逆方向バイアス電圧又は順・逆方向のバイアス電圧を印加して何れの部位で電流が流れるかを検知するしかし、これらの方法には次の問題が伴う：

・短絡部位が多数箇所が存在する場合には、場所の確定に相当の時間を要する。

・エッチング液によって、短絡部分以外の透明導電性酸化物までもエッチングされる結果、光電池デバイスの特性低下を来す。

【0007】米国特許4,729,970号明細書には、透明導電性酸化物を電極にする薄膜電子デバイスの短絡電流経路の欠陥被覆方法として、次の方法が提案されている：ルイス酸である塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化第二錫、塩化第一錫、四塩化チタン等の塩を含む溶液中で半導体と対極との間に電流を流し、透明導電性酸化物を酸化又は還元して、透明導電性酸化物の化学量論比を変えることによって、高抵抗にすると。

【0008】しかし、実際に塩化亜鉛、塩化第二錫又は塩化第一錫の水溶液を用いて、太陽電池の基板を負極（カソード）、対極を正極（アノード）にしてこの方法を試した処、期待に反してデバイスの短絡箇所は修復されず、短絡箇所には金属塩の構成元素である金属（Zn, Sn）が析出した結果、却って短絡によるリーク電流が増大してしまった。

【0009】1986年秋季応用物理学学会予稿集 29p-Z-5kには、アモルファスシリコン（ α -Si）太陽電池の電気化学的処理による効率改善法が発表されている：ガラス／ITO／pin a-Si:H／Alの構造の太陽電池においてリーク電流が生じるピンホール部の修復方法として、該Alを酸に溶解した後に、太陽電池の修復すべきサンプルと白金極とを希硫酸に浸し、a-Si:H側に負の電位を印加して、電気化学的にITOを溶解させた後に、再びAlを蒸着して電池を作製する。

【0010】しかし、上記方法では、絶縁基板であるガラス基板上にITO、pin層のa-Si:H層、Al層が順次形成された構成の太陽電池の短絡部の修復について有効であっても、導電性基板上に光電変換部材としての半導体層、透明導電層が順次形成された構成の光電変換装置の短絡修復に関しては、半導体層が透明導電層に被われていることから、上記の手法の様に半導体層に負の電位を印加することは困難である。

【0011】また、透明導電層を一部分エッチング除去した半導体層に電圧を印加しても、光電変換装置が大面積を占める場合には、半導体層の高い抵抗に妨げられて光電変換装置全体を処理することはできず、飽くまでも電圧印加箇所周辺だけにおいて効果を生じただけに過ぎない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の光電変換装置のシャント（電流分岐）部分及び電流短

絡部分の除去部分のうち、エネルギービームを用いる方法は短絡部の予備検知が必要であり、短絡部分が多数存在している場合には長い処理時間を必要とし、生産効率に欠ける。従来の電気化学的手法には、的確な条件が確立されていない。この課題を解決する方法であって、更に大面積の光電変換装置にも適用でき、十分な生産性で電流短絡部分を除去する方法の確立が望まれている。

【0013】本発明の目的は上述した従来の課題を解決し、導電性基板上に光電変換部材としての半導体層及び透明導電層が順次形成された光電変換装置の電流短絡部分を除去する方法を提供することにある。

【0014】本発明の第2の目的は大面積の光電変換装置であっても、複数の電流短絡箇所を短時間で除去するにも適用でき、生産性に優れた経済的な短絡部の除去方法を提供することにある。

【0015】本発明の第3の目的は下部電極と上部電極（背面電極）との間に光起電力を発生する為の半導体層を有する光電変換装置の電流短絡箇所の除去方法において、前記上部電極と対向電極との間に水素イオン及びヒドロニウムイオンから選ばれる1以上のイオンを含有する電解液を介して電圧を印加することを特徴とする光電変換装置の短絡箇所の除去方法を提供することにある。

【0016】本発明の第4の目的は下部電極と上部電極との間に光起電力を発生する為の半導体層を有する光電変換装置の短絡箇所の除去方法において、フレキシブル基板上に設けられた前記光電変換装置と対向電極との間に水素イオン及びヒドロニウムイオンから選ばれる1以上のイオンを含有する電解液を介して電圧を印加し、前記フレキシブル基板上に設けられた前記光電変換装置短絡箇所の除去方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した課題を解決するための手段として、下部電極と上部電極との間に光起電力を発生する為の半導体層を有する光電変換装置の短絡箇所の除去方法において、前記下部電極と対向電極との間に水素イオン及びヒドロニウムイオンから選ばれる1以上を含有する電解質の濃度が $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以上で 5.0 mol/l 以下で、且つ比導電率が 0.001 S/cm 以上で 10 S/cm 以下の電解液を介して、 2.0 V 以上 5.0 V 以下の電圧を印加することを特徴とする光電変換装置の短絡箇所の除去方法を提供するものである。

【0018】以下、本発明の実施態様例につき説明する。

【電解液】本発明の光電変換装置の短絡箇所の除去方法に使用し得る電解液としては、水素イオン及び／又はヒドロニウムイオンを含む電解液が望ましい。

【0019】該電解液に水素イオン及び／又はヒドロニウムイオンを含有させるためには無機酸や有機酸等の酸、無機塩基や有機塩基等の塩基及び標準電極電位 E^0

がゼロ(標準水素電極電位 E_H°)以下であって、かつ標準電極電位の絶対値が水素過電圧よりも大きい金属の金属塩から選ばれる少なくとも1つの電解質を含む溶液が望ましい。

【0020】前記電解質の具体例を以下に例示するが本発明に使用し得る電解質は以下に示す材料のみに何等限定されるものではない。

【0021】無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、フッ酸、硫酸等が挙げられる。

【0022】有機酸としては、例えば酢酸、ギ酸、シュウ酸、酒石酸、安息香酸等が挙げられる。

【0023】無機塩基としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。

【0024】有機塩基としては、エチレンジアミン、アニリン等のアミンやピリジン等が挙げられる。

【0025】標準電極電位が0以下であり、かつ標準電極電位の絶対値が水素過電圧よりも大きい金属の金属塩としては、例えば $LiCl$ 、 KCl 、 $NaCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 Li_2SO_4 、 KF 、 KBr 、 KI 、 K_2SO_4 、 K_2CO_3 、 K_3PO_4 、 $NaBr$ 、 NaI 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 、 $CaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 、 $BaCl_2$ 、 $CeCl_3$ 、 $Ce_2(SO_4)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 YCl_3 、 $Y_2(SO_4)_3$ 、 $ScCl_3$ 、及び $Sc_2(SO_4)_3$ 等が挙げられる。

【0026】前記電解液は溶媒としてアルコール系、フェノール系等の非水有機溶媒、又は水等が望ましい。その理由は水素イオン及び/又はヒドロニウムイオンの存在する電解液を形成することにある。

【0027】ここで前述の標準電極電位が0以下かつ標準電極電位の絶対値が水素過電圧よりも大きい金属の金属塩以外の金属塩、例えば $CuSO_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 等を用いた場合には短絡部に金属、例えば Cu 、 Fe 、 Zn 等が析出することから、短絡部のリークを増加させてしまう。

【0028】このように短絡部に析出してしまう金属としては上記の金属以外に Cr 、 Ni 、 Sn 、 Pb 及び Ag 等が挙げられる。

【0029】電解液は光電変換装置の短絡箇所を電気化学的に選択的に除去し得る条件で用いることが望ましい。本発明の短絡箇所除去の電気化学反応は電解液の酸性度が高い程起り易いが、電解液と光電変換装置の上部電極材料とが接触するだけで激しく反応して該上部電極全面をエッチングするようであってはならない。電解液を選択する場合には上部電極材料に対して、激しくは化学反応しない電解液を選択するか又は化学反応速度の低い濃度及び温度に電解液を調製することが望ましい。

【0030】例えば上部電極の材料が光透過性導電性酸化物の1つである ZnO の場合には、電解液としては反応性の低い $LiCl$ 、 $NaCl$ 、 KCl 又は $MgCl_2$ 、

等を含む水溶液を使用するのが望ましい。即ち、 ZnO が酸にも塩基にも高い反応性を有するからである。

【0031】また、光電変換装置の短絡部で電気化学反応を効率よく行なって短絡部を除去するためには、電解液の電気抵抗率が低いことが望ましい。電解液の比導電率の値としては $0.001S/cm$ 以上で $10S/cm$ 以下、好ましくは $0.005S/cm$ 以上で $5.0S/cm$ 以下、最適には $0.05S/cm$ 以上で $1.0S/cm$ 以下とする。

【0032】また、電解液中に含有される電解質の濃度としては、 $2.0 \times 10^{-4}mol/l$ 以上で $5.0mol/l$ 以下、好ましくは $5.0 \times 10^{-4}mol/l$ 以上で $2.0mol/l$ 以下とする。

【0033】また、電解液の温度は電解液が蒸発したり、凝固したりしない温度に選ぶことが望ましい。例えば電解液が水溶液の場合には $-10^\circ C$ 以上で $100^\circ C$ 以下、好ましくは $0^\circ C$ 以上で $90^\circ C$ 以下とする。

【0034】電解液の温度は使用する溶媒の種類、電解液と上部電極との電気化学反応の温度依存性に応じて適宜定めればよい。〔光電変換装置〕光電変換装置は光透過性材料で構成された透明電極(上部電極)と背面電極との間に入射した光を吸収して光起電力を発生する半導体層を有する構造を採っている。

【0035】前記透明電極は光電変換装置の光入射側に配された光透過性の導電材料で構成されている。

【0036】透明電極の材料としては、例えば In_2O_3 、 SnO_2 、 $In_2O_3-SnO_2$ 、 ZnO 、 TiO_2 、及び Cd 、 SnO 等が挙げられる。

【0037】半導体層は光を吸収して光起電力を発生する構造を有していればどのような構造であってもよく、例えばショットキー接合型、 pn 接合型、 pin 接合型等のいずれでもよく、更にこれらの多重積層されたいわゆるタンデム型、トリプル型等のスタック構造であってもよい。

【0038】また、半導体材料としては水素、ゲルマニウム、炭素、窒素、酸素等を含むシリコン系半導体、 Se 又は Te 等を主成分とするカルコゲン元素半導体、 $CuInSe_2$ 、 CdS 、 $GaAs$ 又は InP 等の化合物半導体等が使用される。これ等は非晶質、多結晶質又は単結晶質のいずれであってもよい。

【0039】背面電極としては金属等からなる導電性基体や表面に導電性材料の層を設ける等の表面導電処理を施した有機材料や無機材料が挙げられる。

【0040】具体的な例としては、耐食鋼(ステンレススチール)、 Ti 、 Cu 、 Cr 、 Al 、 Mo 、 W 、 Ag 及び Ni 等の金属材料の基体、プラスチック等の高分子材料やガラス等の表面に前記金属材料等の薄層を形成した基体等が挙げられる。〔対向電極〕対向電極は光電変換装置の短絡箇所にて電気化学反応を起こす為の電位を与えるアノードとして機能する。対向電極の材料として

なお、 $I-V$ 特性の測定は図7に示す測定回路を用いて行なった。図7に示す測定回路は光電変換装置701、電圧計702、電流計703、直流電源704を有しており、該光電変換装置701に光700を照射し得る構成である。

【0068】図5及び図6に示された $I-V$ 特性及び表1に示された各特性の測定値から明らかなように、電解還元処理後には $I-V$ 特性が向上し、それと共に光電変換効率 E_{sc} 、シャント抵抗 R_{sh} が特に増加しており、電流短絡部を除去した効果が明らかに認められた。

【0069】本実施例によれば、透明導電性材料の短絡部で、電解還元反応を効率的に進めることができた。その結果、光電変換装置に含まれる電流短絡部の除去に対する従来の方法の問題点を解決することができたと共に、短絡部に存在する透明導電性材料を溶解除去することができた。また多数の短絡箇所を含む大面積の光電変換装置の確実な短絡部除去には特に有効であった。即ち、処理の為の工程及び設備が簡単で済むことから、製*

対向電極： 黒鉛（6cm×6cm）

電解液：

組成 0.05mol/l MgCl₂ 水溶液

温度 50℃

比導電率 0.01S/cm

印加電圧： 4.0V

電流密度： 10mA/cm²

通電時間： 1分間

電圧印加停止後に実施例1と同様に光電変換装置を洗浄及び乾燥後、光照射時の $I-V$ 特性を測定した。電解還元処理前の $I-V$ 特性の測定データの代表値を図9に示す。また、電解還元処理後の $I-V$ 特性の測定データ※30

光電変換装置の特性

	処理前	処理後
V_{oc} (V)	2.3	2.4
I_{sc} (mA/cm ²)	5.8	5.6
FF	0.38	0.59
E_{sc} (%)	5.1	8.0
R_{sh} ($\Omega \cdot cm^2$)	9.2×10^2	2.4×10^3
R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	7.5×10^1	4.3×10^1

図9、図10及び表2から明らかな通り、処理後の光電変換装置においては、 $I-V$ 特性が向上し、シャント抵抗 R_{sh} 、光電変換効率 E_{sc} 及びフィルファクターFFが何れも増加したことが認められた。

【0074】比較例1標準電極電位が0以下であるが標準電極電位の絶対値が水素過電圧よりも小さいZnCl₂を電解質として含む電解液を用いて以下の条件で実施例1と同様の電流密度、電解液温度に設定して電解還元

*品の歩留まりを高めて生産コストを大幅に削減できた。

【0070】実施例2図8(a)に示す構成で短絡箇所のある光電変換装置に対して短絡箇所の除去を行ない、グリッド電極508を設け、図8(b)に示す光電変換装置を形成した。

【0071】図8(a)及び図8(b)に示す光電変換装置は5cm×6cmのステンレス製基板500、Ag電極501、ZnO層502、リンをドーピングしたn型アモルファスシリコン層503、ノンドーピングアモルファスシリコン・ゲルマニウム層504、ホウ素をドーピングしたp型アモルファスシリコン層505、ノンドーピングアモルファスシリコン層506、In₂O₃-SnO₂透明電極層507、Cr/Ag/Crのグリッド電極508を有するいわゆるトリプル型の光電変換装置である。

【0072】以下に示す電解還元処理条件とし、実施例1と同様にして図2に示す電解還元処理装置を用いて電解還元処理を図8(a)に示す光電変換装置に施した。

※一の代表値を図10に示す。更に、光電変換装置の各特性測定結果の平均値を表2に示した。

【0073】

【表2】

処理を施した。

【0075】対向電極： 白金板（5cm×5cm）電解液：組成 1mol/l ZnCl₂ 水溶液温度 25℃比導電率 0.1S/cm印加電圧： 3.0V電流密度： 5.0mA/cm² 通電時間： 30sec 処理を施す前と後のシャント抵抗 R_{sh} 及び光電変換効率 E_{sc} を測定したところ、本比較例の処理を施した後の光電変換装置の特性は

表3に示すように明らかに低下していた。
【0076】

*【表3】

*
光電変換装置の特性

	処理前	処理後
E_{11} (%)	4.9	2.3
R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	5.2×10^4	1.1×10^4

光学顕微鏡とX線マイクロアナリシス(XMA)とで光電変換装置の透明電極(上部電極)表面を観察した処、金属亜鉛の粒が短絡部に析出していることが判った。

【0077】実施例3図11(a)に示す光電変換装置に対して図2に示す電解還元装置を用いて電解還元処理を施し、グリッド電極605を形成させて図11(b)に示す光電変換装置を作成した。図11(a)及び図11(b)に示す光電変換装置はガラス基板(コーニング※

※社製 #7059)600、Mo製背面電極601、CuInSe₂層602、CdS層603、ZnO層604、Cr/Ag/Crのグリッド電極605を有している。

【0078】該光電変換装置の背面電極601に電気接点を取り、アクリル樹脂で被覆した該光電変換装置に対して以下の条件で電解還元処理を施した。

【0079】

対向電極: 白金板(5cm×6cm)
電解液:
組成 0.02mol/l Al₂(SO₄)₃,
水溶液 温度 25℃
比導電率 0.01S/cm
印加電圧: 2.5V(一定)
電流密度: 5mA/cm²

通電時間: 2分間電解還元処理終了後に実施例1と同様に該光電変換装置を洗浄及び乾燥した。また、電解還元処理前後のAM1.5、100mW/cm²における光照射時のI-V特性、シャント抵抗 R_{sh} 及び光電変換効率 E_{11} を測定したところ、いずれの特性も本実★30

★施例の電解還元処理により向上したことが確認できた。電解還元処理前後のシャント抵抗 R_{sh} 及び光電変換効率 E_{11} の測定データを表4に示す。
【0080】

【表4】

光電変換装置の特性

	処理前	処理後
E_{11} (%)	5.1	7.4
R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	8.0×10^4	3.3×10^4

実施例4～18光電変換装置の透明電極(上部電極)材料をSnO₂とし、以下に示す電解液及び処理条件を用いた以外には実施例1と同様にして電解還元処理を行なった。電解還元処理条件を以下に示す。

対向電極: 白金板(5cm×5cm)
電解液:
温度 25℃
比導電率 0.01S/cm
印加電圧: 4.0V
電流密度: 20mA/cm²
通電時間: 2分間

電解還元処理による短絡部除去の評価は処理前のシャント抵抗 R_{sh} (A)と処理後のシャント抵抗 R_{sh} (B)との比 R_{sh} (B)/ R_{sh} (A)の値で行なった。各実施例に用いた電解液(水溶液)中に含まれる電解質と前述の評価の結果とをまとめて表5に示す。

【0081】

【表5】

各実施例の評価結果

実施例	電解質 (水溶液)	$R_{s1} (B) / R_{s1} (A)$
4	NaOH	5
5	KCl	7
6	NaCl	7
7	H ₂ SO ₄	10
8	AlCl ₃	8
9	AlF ₃	5
10	AlNH ₄ (SO ₄) ₂	8
11	Al(NO ₃) ₃	9
12	Al ₂ (SO ₄) ₃	10
13	TiCl ₃	9
14	TiCl ₄	10
15	CaCl ₂	7
16	酢酸	8
17	HF	10
18	シウ酸	8

表5から明らかなように、各実施例においては光電変換装置の短絡箇所が効率よく除去され、シャント抵抗の飛躍的向上が認められる。

【0082】実施例19

耐食鋼（ステンレス）フィルム基体（厚さ0.2mm×幅0.3m×長さ10m）上に実施例1と同様に図4（a）に示す構成の光電変換装置のパターンを100個形成し、図12に示す電解還元処理装置を用いて短絡箇所を除去した。

【0083】図12に示す電解還元装置は、フレキシブル耐食鋼フィルム上に形成された光電変換装置300、フレキシブルフィルム送りローラー兼ステンレスフィルム

アノード（対向電極）： Pb-Sb-Ag合金

電解液：

組成 0.5mol/l H₂SO₄ 水溶液

温度 25℃

比導電率 0.2S/cm

印加電圧： 3.5V

実施例1と同様にして光電変換装置のI-V特性を測定した。また、電解還元処理前後の総数100個の光電変換装置のシャント抵抗 R_{s1} を測定した。シャント抵抗 $1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満の光電変換装置の割合を短絡率として短絡率を評価した。その結果、電解還元処理によってI-V特性が格段に向上していることがわかった。更に、処理前の前記短絡率5.4%が処理後には0%に激減した。

【0087】実施例20

実施例1と同様にして以下の様に実験を行なった。図4（a）に示した構成で短絡箇所を有する光電変換装置1

*ム基板と導通するカソード電極301、アノード電極302、電解液303、直流電源304、電解槽305、洗浄液306、洗浄槽307、乾燥用赤外線ランプ308、ロール状光電変換装置309及び巻き取り用ローラー310を有している。

【0084】尚、本実施例においてはフレキシブルフィルムであるステンレスフィルムを基体とし、透明電極材料としてSnO₂を用いた光電変換装置を使用した。

30 【0085】電解還元処理条件は以下のとおりであった。

【0086】

40 0個に対して短絡箇所除去処理を施してグリッド電極を形成させ、図4（b）に示す光電変換装置を作成した。同じ条件で作成した同数の図4（a）に示す構成の光電変換装置に短絡箇所除去処理を施さないでグリッド電極を形成させ、図4（b）に示す光電変換装置を作成した。実施例1におけると同様にして本発明の光電変換装置の短絡箇所除去方法の効果を無処理のそれと比較した。

【0088】図4（a）及び図4（b）に示す光電変換装置は金属基板（5cm×5cmステンレス基板）400、背面電極（銀）401、銀拡散防止層（酸化亜鉛）

402、リンをドーブしたn型アモルファスシリコン層403、ノンドーブ(i型)アモルファスシリコン・ゲルマニウム層404、ホウ素をドーブしたp型アモルファスシリコン層405、ノンドーブのアモルファスシリコン層406、酸化第二錫透明導電性酸化物層407、Cr/Ag/Crのグリッド電極408を有している。

【0089】実施例1と同様にして光電変換装置の金属基板面をアセチルセルロース膜で被覆し、図2に示した電解槽を用い、電解液として比導電率0.5s/cmの賞賛水溶液を用いると共に対極には白金板を用いた。導電性基板400をカソード、白金極をアノード、両極間に直流電圧3.0Vを印加し、カソード電極当りの電流密度を20mA/cm²として30sec間電解反応を行なった。次に電圧印加を停止し、光電変換装置を水洗及びアルコール洗浄の後に100℃乾燥した。電解還元前後の光電変換装置【図4(b)】に対してAM1、5、100mW/cm²の光照射時の電流-電圧(I-V)特性測定並びに光電変換効率E_{rr}、フィルファクターFF、シャント抵抗R_{sh}及びシリーズ抵抗R_sの各特性測定を実施例1と同様にして各光電変換装置について行なった。短絡箇所除去のための電解還元処理後には各特性が向上して降り、電流短絡部を除去した効果が現われていることが判った。更に、上部電極407の材料を酸化インジウムとした光電変換装置に対して本発明の短絡箇所除去方法を適用した処、前述の各特性の向上が確認された。

【0090】

【発明の効果】光電変換装置の短絡箇所を除去する本発明の方法は多数の短絡した箇所を有する大面積の光電変換装置の修復を短時間で効率的におよび経済的に行い得る点で特に有用である。また、その工程及び設備も簡単であることから、大面積の光電変換装置の生産コスト低減に非常に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】短絡箇所を有する光電変換装置の模式的断面図である。

【図2】短絡箇所の除去を行なうに好適な処理装置の模式的構成図である。

【図3】短絡箇所の除去を行なうに好適な処理装置の模式的構成図である。

【図4】光電変換装置の模式的構成図である。

【図5】光電変換装置の電流-電圧特性を示す図である。

【図6】光電変換装置の電流-電圧特性を示す図である。

【図7】電流-電圧特性を測定するための回路の説明図である。

【図8】光電変換装置の模式的構成図である。

【図9】光電変換装置の電流-電圧特性を示す図である。

【図10】光電変換装置の電流-電圧特性を示す図である。

【図11】光電変換装置の模式的構成図である。

【図12】短絡箇所の除去を行なうに好適な処理装置の模式的構成図である。

【図中の符号】

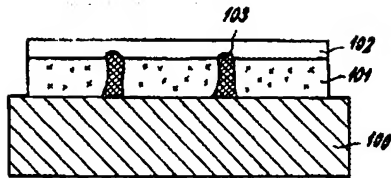
- | | |
|-----|--------------|
| 100 | 導電体 |
| 101 | 半導体層 |
| 102 | 透明導電性酸化物層 |
| 103 | 電流短絡部 |
| 200 | 導電体 |
| 201 | 半導体層 |
| 202 | 透明導電性酸化物層 |
| 203 | 保護皮膜 |
| 204 | アノード極 |
| 205 | 電解液 |
| 206 | 直流電源 |
| 207 | 電解槽 |
| 300 | 光電変換装置 |
| 301 | 送りローラー兼カソード極 |
| 302 | アノード極 |
| 303 | 電解液 |
| 304 | 直流電源 |
| 305 | 電解槽 |
| 306 | 洗浄液 |
| 307 | 洗浄槽 |
| 308 | 乾燥装置 |
| 309 | 光電変換装置 |
| 310 | 巻き取りローラー |
| 400 | 導電体 |
| 401 | 導電体 |
| 402 | シャント防止層 |
| 403 | 半導体層 |
| 404 | 半導体層 |
| 405 | 半導体層 |
| 406 | 半導体層 |
| 407 | 透明導電性酸化物層 |
| 408 | グリッド電極 |
| 500 | 導電体 |
| 501 | 導電体 |
| 502 | シャント防止層 |
| 503 | 半導体層 |
| 504 | 半導体層 |
| 505 | 半導体層 |
| 506 | 半導体層 |
| 507 | 透明導電性酸化物層 |
| 508 | グリッド電極 |
| 601 | 導電体 |
| 602 | 半導体層 |
| 603 | 半導体層 |

604 透明導電性酸化物層
605 グリッド電極
700 光
701 光電変換装置

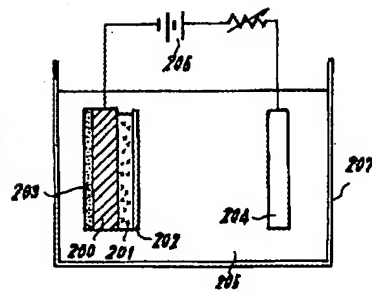
* 702 電圧計
703 電流計
704 直流電源

*

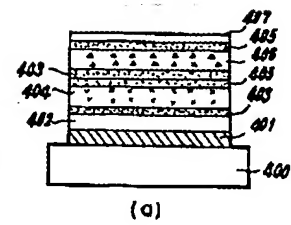
【図1】



【図2】

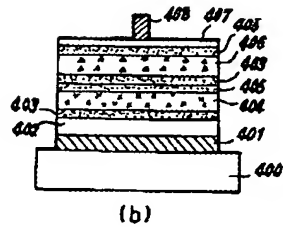
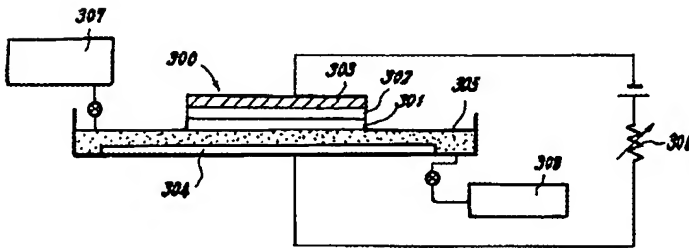


【図4】



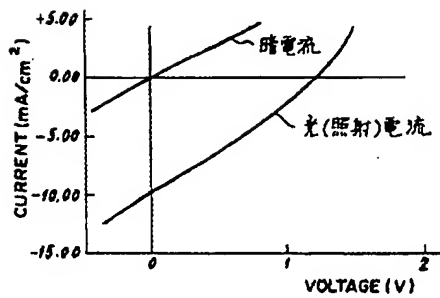
(a)

【図3】

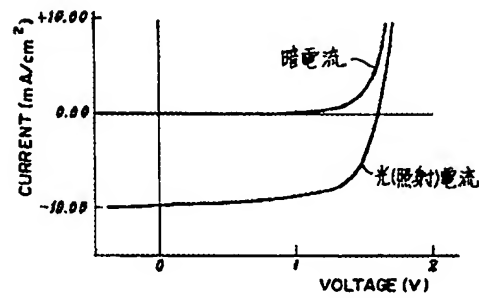


(b)

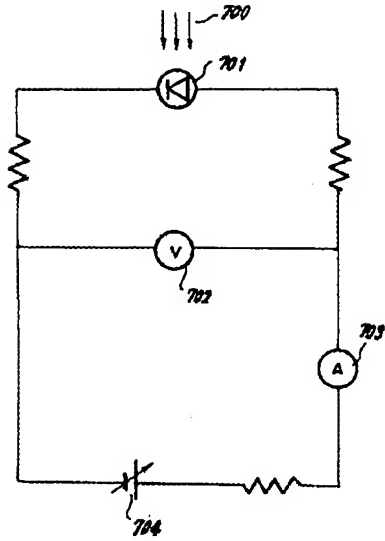
【図5】



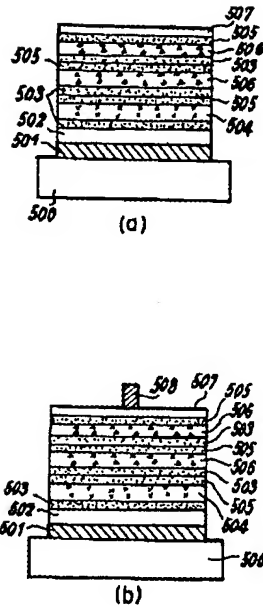
【図6】



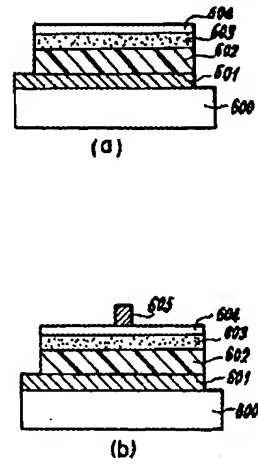
【図7】



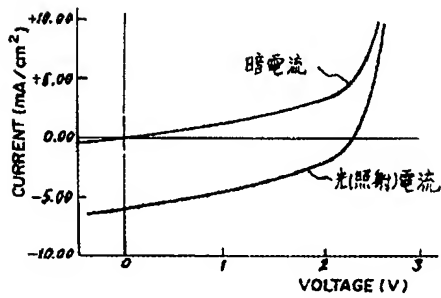
【図8】



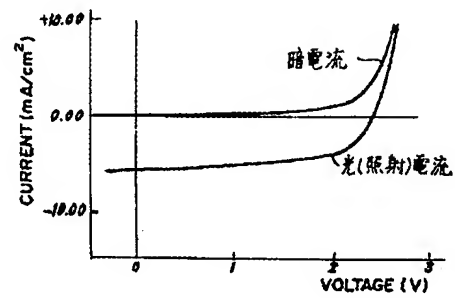
【図11】



【図9】



【図10】



【図12】

